

(4)  
19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift  
87 EP 0 611 801 B1  
10 DE 694 04 495 T 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 L 23/02  
C 08 F 297/08

21	Deutsches Aktenzeichen:	694 04 495.4
86	Europäisches Aktenzeichen:	94 102 295.6
86	Europäischer Anmeldetag:	16. 2. 94
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	24. 8. 94
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	30. 7. 97
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	29. 1. 98

30 Unionspriorität:  
18634 17.02.93 US

73 Patentinhaber:  
Montell North America Inc., Wilmington, Del., US

74 Vertreter:  
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189  
Wiesbaden

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

72 Erfinder:  
Giacobbe, James, Kent County, Worton, Maryland  
21678, US

64 Polyolefin-Filme

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 04 495 T 2

DE 694 04 495 T 2

Diese Erfindung betrifft thermoplastische Filme, Folien und Lamine und daraus gebildete koextrudierte Materialien, und Filme und Folien gebildet aus Mischungen aus einer Olefinpolymer-Zusammensetzung, die auf einen Basisfilm oder eine Folie aus einem metallischen Substrat oder auf andere Olefinpolymermaterialien aufgebracht worden ist.

In vielen Filmanwendungen, wie beispielsweise bei der Verpackung von Lebensmitteln, chemischen und gefährlichen Materialien und in medizinischen Anwendungen, werden von der Industrie Filme mit gewissen Eigenschaften verlangt. Bei der Verpackung von Lebensmitteln müssen die Filme beispielsweise einen hohen Durchschlagswiderstand, hohe Klarheit und Glanz und reduzierte Durchlässigkeit für Gase und/oder Dämpfe aufweisen. Die zur Herstellung von Behältern für Chemikalien und gefährliche Abfallmaterialien verwendeten Filme müssen einen hohen Durchschlagswiderstand, hohen Dehnwiderstand, hohe Reißfestigkeit und Widerstand gegenüber Chemikalien aufweisen. In medizinischen Anwendungen eingesetzte Filme, wie beispielsweise Behälter für Blut, müssen einen hohen Durchschlagswiderstand, einen niedrigen Modul, hohe Reißfestigkeit und die Möglichkeit der Autoklavbehandlung aufweisen.

Es besteht somit ein Bedarf nach einem Polymermaterial, das einen niedrigeren Biegemodul, gute Reißfestigkeit, hohes elastisches Erholvermögen, reduzierte Zugresonanz, sowie alle die anderen wünschenswerten Eigenschaften aufweist.

Aus Ethylenpolymeren, Homopolymeren, wie z.B. HDPE und LLDPE, und Copolymeren, wie z.B. LLDPE, und Propylenpolymeren, wie z.B. kristallinen Homopolymeren von Propylen und statistischen Copolymeren von Propylen und Ethylen, hergestellte Filme stellen eine derartige Kombination wünschenswerter Eigenschaften nicht zur Verfügung.

Es wurden Versuche unternommen, um die Unzulänglichkeiten dieser Polymeren durch Herstellung heterophasischer Mischungen von kristallinen Propylenpolymeren und 8 bis 25 % eines elastomeren Propylen-Ethylen-Copolymeren durch sequentielle Polymerisation in der Gegenwart eines stereospezifischen Katalysators vom Ziegler-Natta Typ zu

überwinden. Filme aus derartigen heterophasischen Zusammensetzungen unterliegen jedoch der Ausbildung von Fischaugen, weisen eine ungenügende Reißfestigkeit auf oder neigen zur Ausbildung rauher Oberflächen.

Die EP-A 0 490 353 offenbart eine Mischung enthaltend:

(a) eine Matrix aus isotaktischem Polypropylen enthaltend eine dispergierte Phase aus Ethylen/Propylen-Copolymer, worin besagte Kombination zwei Schmelz-Spitzenwerte aufweist, einen ersten Spitzenwert im Bereich von 150 °C bis 165 °C, der der Matrix zugeordnet werden kann, und einen zweiten Spitzenwert im Bereich von 123 °C bis 132 °C, der wenigstens 2,2 Kalorien pro Gramm (Schmelzwärme) aufweist, der dem Copolymer zugeordnet werden kann, wobei Komponente (a) in der Mischung in einer Menge von 60 bis 90 Gew.Prozent, bezogen auf das Gewicht der Mischung, anwesend ist; und

(b) ein Ethylen/1-Buten-Copolymer enthaltend 85 bis 90 Gew.Prozent Ethylen; das eine Dichte im Bereich von 0,890 bis 0,910 Gramm pro Kubikzentimeter aufweist; und das ein  $M_w/M_n$  Verhältnis von bis zu 8 besitzt, wobei Komponente (b) in der Mischung in einer Menge von 10 bis 40 Gew.Prozent, bezogen auf das Gewicht der Mischung, zugegen ist.

EP-A 0 444 671 offenbart Filme und Lamine, die durch bekannte Filmbildungs- und Kalandrierverfahren hergestellt werden, wobei heterophasische Propylenpolymer-Zusammensetzungen verwendet werden, enthaltend:

A) 10-60 Gewichtsteile eines homopolymeren Polypropylen mit einem Isotaktizitäts-Index von mehr als 90, oder kristalline Copolymere von Propylen mit Ethylen und/oder anderen alpha-Olefinen enthaltend mehr als 85 Gew. % an Propylen, die einen Isotaktizitäts-Index von mehr als 85 aufweisen;

B) 10-40 Gewichtsteile eines Copolymeren enthaltend überwiegend Ethylen, das bei Raumtemperatur in Xylol unlöslich ist;

C) 30-60 Gewichtsteile eines amorphen Ethylen-Propylen-Copolymeren, das bei Raumtemperatur in Xylol löslich ist und das 40-70 Gew.% an Ethylen enthält; wobei besagte Propylenpolymer-Zusammensetzungen ein Verhältnis zwischen den Grenzviscositätszahlen, gemessen in Tetrahydronaphthalin bei 135 °C, von dem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil und von dem bei Raumtemperatur in Xylol unlöslichen Anteil von 0,8 bis 1,2 aufweisen.

Es wurde jetzt gefunden, daß Zusammensetzungen mit einem niedrigen Modul, guter Reißfestigkeit, höherer elastischer Erholung, verringerter Zugresonanz unter dem Erhalt aller der anderen wünschenswerten Eigenschaften durch das Vermischen von Ethylen-Copolymeren mit einer heterophasischen Olefinpolymer-Zusammensetzung hergestellt werden können.

Folglich wird mit dieser Erfindung ein thermoplastischer Film oder ein Folienmaterial bereitgestellt, das die gewünschten Eigenschaften aufweist, und das enthält:

1) eine heterophasische Olefinpolymer-Zusammensetzung welche enthält:

(a) von 10 bis 50 Teilen eines Propylen-Homopolymeren mit einem Isotaktizitäts-Index von mehr als 80, oder ein Copolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  alpha-Olefin, worin R ein geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_{2-8}$  Alkyl bedeutet, und (iii) Propylen und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, wobei besagtes Copolymer über 80 % Propylen enthält und einen Isotaktizitäts-Index von mehr als 80 aufweist;

(b) von 5 bis 20 Teilen einer semi-crystallinen, im wesentlichen linearen Copolymerfraktion, die eine Kristallinität von 20 bis 60%, gemessen durch Differential-Scanning Kalorimetrie (DSC), aufweist, worin das Copolymere ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Ethylen und Propylen enthaltend über 55% Ethylen, (ii) Ethylen, Propylen, und einem alpha-Olefin wie in (a) (ii) definiert, enthaltend von 1 bis 10% von dem alpha-Olefin und über 55 % von sowohl Ethylen als auch alpha-Olefin, und (iii) Ethylen und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, enthaltend über 55 % von besagtem alpha-Olefin, wobei das Copolymere bei Raum- oder Umgebungstemperatur in Xylol unlöslich ist; und

(c) von 40 bis 80 Teilen einer Copolymerfraktion, worin das Copolymer ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, worin das Copolymer von 20 bis weniger als 40 % an Ethylen enthält, (ii) Ethylen, Propylen, und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, worin das alpha-Olefin in einer Menge von 1 bis 10 % zugegen ist und das Ethylen und alpha-Olefin in einer Menge von 20% bis zu weniger als 40% zugegen ist, und (iii) Ethylen und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, enthaltend von 20 % bis weniger als 40 % von dem alpha-Olefin, und gegebenenfalls mit 0,5 bis 10 % eines Diens, wobei besagte Copolymerfraktion bei Umgebungstemperatur in Xylol löslich ist und eine Grenzviskositätszahl von 1,5 bis 4,0

dl/g aufweist;

wobei die Gesamtmenge der Fraktionen (b) und (c), bezogen auf die gesamte Olefinpolymer-Zusammensetzung, von 50% bis 90% beträgt, und das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) weniger als 0,4 beträgt; und

2) ein Copolymeres von Ethylen mit einem  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  alpha-Olefin, worin R ein geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_{2-8}$  Alkyl bedeutet, das eine Dichte von  $0,875 \text{ g/cm}^3$  oder größer aufweist.

In einer anderen Ausführungsform stellt diese Erfindung einen Film oder Folienmaterial bereit, der einen Basisfilm oder eine Basisfolie enthält. Eine Schicht der erfindungsgemäßen Mischung wird auf wenigstens einer Oberfläche eines thermoplastischen Films oder eines Nonwoven-Materials oder eines metallischen Substrates aufgebracht.

Die Filme, die aus den Mischungen der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind, können in Windeln, insbesondere als Ummantelungsstoff für Windeln, und insbesondere bondiert an ein Gittergewebe eingesetzt werden. Im allgemeinen können Filme aus der erfindungsgemäßen Mischung in Produkten der persönlichen Pflege, beispielsweise in Windeln und Pull-ups; Inkontinenzartikeln für Erwachsene, medizinischer Einnalkleidung, wie z.B. Handschuhen, Schuhgurten; und Produkten der weiblichen Hygiene eingesetzt werden.

Alle Teile und Prozentangaben, die in dieser Anmeldung verwendet werden, beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Umgebungs- oder Raumtemperatur bedeutet ungefähr  $25^\circ\text{C}$ .

Komponente 1) (a) ist vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 40 Teilen zugegeben, besonders bevorzugt von 20 bis 35 Teilen. Handelt es sich bei (a) um ein Propylen-Homopolymer, so beträgt der Isotaktizitäts-Index vorzugsweise 85 bis 98. Handelt es sich bei (a) um ein Copolymer, so beträgt der Anteil an Propylen in dem Copolymeren vorzugsweise 90 bis 99%.

Komponente 1) (b) ist vorzugsweise in einer Menge von 7 bis 15 Teilen zugegeben. Die

Kristallinität beträgt 20 to 60%, bestimmt durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC). Im allgemeinen beträgt der Gehalt an Ethylen oder an besagtem alpha-Olefin oder an der Kombination von Ethylen und besagtem alpha-Olefin, wenn beide verwendet werden, mehr als 55 % bis zu 98 %, vorzugsweise 80 bis 95%.

Komponente 1) (c) ist vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 70 Teilen zugegen. Der Gehalt an Ethylen oder an besagtem alpha-Olefin oder an Ethylen und an besagtem alpha-Olefin von Komponente (c) beträgt vorzugsweise 20 bis 38%, besonders bevorzugt 25 bis 38 %:

Handelt es sich bei Komponente (c) um ein Terpolymeres, so ist besagtes alpha-Olefin typischerweise in einer Menge von 1 bis 10%, vorzugsweise 1 bis 5%, anwesend. Die bevorzugte Grenzviscositätzahl beträgt 1,7 bis 3 dl/g.

Die gesamte Menge an 1) (b) und (c), bezogen auf die gesamte Olefinpolymer-Zusammensetzung, beträgt vorzugsweise 65 bis 80% und das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,3.

Der gesamte Gehalt an copolymerisiertem Ethylen oder besagten alpha-Olefin-Einheiten, oder an Ethylen und besagten alpha-Olefin-Einheiten, wenn beide zugegen sind, in Komponente 1) der erfindungsgemäßen Mischung beträgt 15% bis 35 Gew. %.

Zusätzlich haben die Zusammensetzungen von Komponente 1) einen Biegemodul von weniger als 150 MPa, üblicherweise von 20 und 100 MPa; eine Zugfestigkeit beim Fließen von 10 bis 20 MPa, eine Reißdehnung von über 400%; einen Zugverformungsrest bei 75% Beanspruchung von 20% bis 50%; eine Shore D Härte von 20 und 35; und sie brechen nicht (kein Sprödbbruch infolge von Stoß) wenn ein Schlagversuch nach IZOD bei -50°C durchgeführt wird.

Komponente 2) ist ein Copolymeres von Ethylen mit einem  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  alpha-Olefin, worin R ein geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_{1-8}$ , vorzugsweise ein  $\text{C}_{2-6}$ , und besonders bevorzugt ein  $\text{C}_{4-6}$  Alkyl ist. Das alpha-Olefin ist in einer Menge von 1 bis 10 % anwesend, und vorzugsweise von 6 - 10%. Geeignete und als Komponente 2) nützliche Ethylen-

Copolymere umfassen Ethylen/Buten-1, Ethylen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/Hexen-1 und Ethylen/Octene-1.

Das Copolymer kann ein LLDPE, oder VLDPE, vorzugsweise ein LLDPE sein, worin das Comonomer 1-Octen ist. Vorzugsweise beträgt die Dichte des Ethylen-Copolymeren 0,890 bis 0,940 g/cm<sup>3</sup>, und besonders bevorzugt 0,890 bis 0,927 g/cm<sup>3</sup>.

Die Mischungen der vorliegenden Erfindung enthalten von 60 bis 95 Gew.% an Komponente 1) und von 5 bis 40 Gew.% an Komponente 2). Vorzugsweise ist Komponente 1) in einer Menge von 90 bis 75 % anwesend und Komponente 2) ist in einer Menge von 10 bis 25% anwesend.

Die Mischungen dieser Erfindung weisen wenigstens einen Schmelzpeak, bestimmt durch DSC, bei einer Temperatur oberhalb von 120°C auf, und wenigstens einen Peak, bedingt durch den Glasübergang, bei Temperaturen von -10°C und -35 °C auf.

Typischerweise besitzen die Mischungen der vorliegenden Erfindung einen Biegemodul von weniger als 150 MPa, üblicherweise von 20 bis 100 MPa.

Copolymere und Terpolymere von Propylen und Ethylen oder einem alpha-Olefin oder von Propylen, Ethylen und einem alpha-Olefin werden als Komponente 1) (a) bevorzugt, und Copolymere von Propylen mit Ethylen oder einem alpha-Olefin werden besonders als Komponente (a) bevorzugt.

Geeignete alpha-Olefine der Formel  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  umfassen Buten-1, Penten-1, 4-Methylpenten-1, Hexen-1, und Octen-1. Werden diese zur Herstellung von Komponente 1) (a) eingesetzt, so sind diese in derartigen Mengen anwesend, daß der Isotaktizitäts-Index des resultierenden Polymeren nicht weniger als 80 % beträgt.

Ist während der Herstellung der Komponenten 1) (b) und (c) ein Dien anwesend, so ist dieses typischerweise ein Butadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, Ethylen-Norbornen Dien Monomer und ist typischerweise in einer Menge von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 1 to 5%, anwesend.

Die Komponente 1) kann durch ein Polymerisationsverfahren hergestellt, das wenigstens zwei Stufen umfaßt, wobei in der ersten Stufe das Propylen oder Propylen und Ethylen oder besagtes alpha-Olefin oder Propylen, Ethylen oder besagtes alpha-Olefin polymerisiert werden, um Komponente 1) (a) zu bilden, und in den folgenden Stufen die Mischungen Ethylen und Propylen oder besagtes alpha-Olefin oder Ethylen, Propylen und besagtes alpha-Olefin, und gegebenenfalls ein Dien polymerisiert werden, um Komponenten 1) (b) und (c) zu bilden.

Die Polymerisation kann in der flüssigen Phase, in der Gasphase oder in der Flüssig-Gasphase ausgeführt werden, wobei verschiedene Reaktoren verwendet werden, und alle entweder ansatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden können. So ist es beispielsweise möglich, die Polymerisation von Komponente 1) (a) unter Einsatz von flüssigem Propylen als Verdünnungsmittel durchzuführen, und die Polymerisation von Komponenten 1) (b) und (c) in der Gasphase ohne dazwischenliegende Stufen durchzuführen, abgesehen vom teilweisen Entgasen des Propylens. Dies ist die bevorzugte Methode.

Die Polymerisationsreaktionen werden in einer inerten Atmosphäre in der Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels oder eines flüssigen oder gasförmigen Monomeren durchgeführt.

Geeignete inerte Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel umfassen gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Propan, Butan, Hexan und Heptan.

Bei Bedarf kann Wasserstoff als Kettenübertragungsmittel hinzugefügt werden, um das Molekulargewicht zu kontrollieren.

Die Reaktionstemperatur bei der Polymerisation von Komponente 1) (a) und bei der Polymerisation von Komponenten 1) (b) und (c), kann gleich oder verschieden sein, und beträgt üblicherweise 40°C bis 90°C, vorzugsweise 50 bis 80°C für die Polymerisation von Komponente 1) (a), und 40 bis 65°C für die Polymerisation von Komponenten 1) (b) und (c).



Der Druck bei der Polymerisation von Komponente 1) (a), falls diese in einem flüssigen Monomeren durchgeführt wird, ist derjenige, der mit dem Dampfdruck des flüssigen Propylens bei der verwendeten Betriebstemperatur im Gleichgewicht steht, gegebenenfalls modifiziert durch den Dampfdruck der geringen Menge des inerten Verdünnungsmittels, das zum Zuführen der Katalysatormischung verwendet wurde, und den Überdruck von gegebenenfalls verwendeten Monomeren und dem als Molekulargewichtsregler eingesetzten Wasserstoff.

Der Druck bei der Polymerisation von Komponenten 1) (b) and (c), falls in der Gasphase ausgeführt, kann von 506625 - 3039750 Newton/m<sup>2</sup> (5 bis 30 atm) betragen. Die Aufenthaltsdauern, bezogen auf die zwei Stufen, hängen vom gewünschten Verhältnis zwischen Fraktion (a) und (b) + (c) ab, und betragen gewöhnlich von 15 Minuten bis 8 Stunden.

Der in der Polymerisation verwendete Katalysator enthält das Reaktionsprodukt von 1) einer festen Komponente enthaltend eine Halogen enthaltende Titanverbindung und eine Elektronen-donor Verbindung (interner Donor) unterstützt auf einem aktivierten Magnesiumchlorid, 2) eine nicht Halogen enthaltende Al-trialkyl Verbindung und 3) eine Elektronendonator Verbindung (externer Donor).

Geeignete Titanverbindungen umfassen solche mit wenigstens einer Ti-Halogen Bindung, wie z.B. Halogenide und Alkoxy-halogenide von Titan.

Um diese Olefinpolymer-Zusammensetzungen in der Form von fließfähigen sphärischen Teilchen mit einer hohen Schüttdichte zu erhalten, muß die feste Katalysatorkomponente a) eine Oberfläche von kleiner als 100 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise zwischen 50 and 80 m<sup>2</sup>/g, b) einen Porengehalt von 0,25 bis 0,4 cc/g und c) ein Röntgenspektrum aufweisen, worin die Magnesiumchlorid-Reflektionen auftauchen, die einen Halo zwischen den Winkeln  $2\theta$  von 33.5° und 35° aufweisen, und das die Abwesenheit der Reflektion bei  $2\theta$  von 14.95° aufweist. Das Symbol  $\theta$  = Bragg Winkel.

Die feste Katalysatorkomponente wird durch Bilden eines Adduktes von Magnesiumdichlorid und eines Alkohols, wie z.B. Ethanol, Propanol, Butanol und 2-Ethylhexanol,

enthaltend üblicherweise 3 Mol an Alkohol pro Mol  $\text{MgCl}_2$ , Emulgieren des Adduktes, rasches Abkühlen der Emulsion, um das Addukt zu sphärischen Teilchen zu verfestigen, und teilweises Dealkoholisieren des feinverteilten Adduktes durch allmähliches Anheben der Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  auf  $130^\circ\text{C}$  für einen ausreichenden Zeitraum, um den Alkoholgehalt von 3 Mol auf 1-1,5 Mol pro Mol  $\text{MgCl}_2$  zu reduzieren. Das teilweise dealkoholisierte Addukt wird sodann in  $\text{TiCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  suspendiert, so daß die Konzentration von Addukt zu  $\text{TiCl}_4$  40-50 g/l  $\text{TiCl}_4$  beträgt. Das Gemisch wird dann für eine Dauer von 1-2 Stunden auf eine Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  bis  $135^\circ\text{C}$  erhitzt. Wenn die Temperatur  $40^\circ\text{C}$  erreicht, wird ausreichend Elektronendonator hinzugegeben, so daß das gewünschte molare Verhältnis von Mg zu Elektronendonator erhalten wird.

Zu dem  $\text{TiCl}_4$  wird eine Elektronendonorverbindung hinzugegeben, die vorzugsweise ausgewählt wird aus den Alkyl-, Cycloalkyl-, und Arylphthalaten, so wie z.B. Diisobutyl-, Di-n-butyl- und Di-n-octylphthalat.

Wenn die Dauer der Hitzebehandlung beendet ist, wird das überschüssige heiße  $\text{TiCl}_4$  durch Filtration oder Sedimentation abgetrennt, und die Behandlung mit  $\text{TiCl}_4$  wird ein- oder mehrmals wiederholt. Der Feststoff wird dann mit einem geeigneten inerten Kohlenwasserstoff, wie z.B. mit Hexan oder Heptan, gewaschen und getrocknet.

Die feste Katalysatorkomponente besitzt typischerweise die folgenden Kenngrößen:

Oberfläche:	weniger als $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise zwischen 50 und $80 \text{ m}^2/\text{g}$
Porengehalt:	0,25 - 0,4 cc/g
Verteilung des	
Porenvolumens:	50 % der Poren haben einen Radius von mehr als 10 nm (100 Ångström)
Röntgenspektrum:	es treten die Mg-Chlorid-Reflexionen auf, die einen Halo mit einer maximalen Intensität zwischen Winkeln von $2\theta$ von $33,5^\circ$ und $35^\circ$ zeigen, und es fehlt Reflexion von $2\theta$ von $14,95^\circ$

Der Katalysator wird durch Mischen der festen Katalysatorkomponente mit einer Trialkylaluminumverbindung, vorzugsweise Triethylaluminum und Triisobutylaluminum, und

einer Elektronendonator-Verbindung erhalten.

Verschiedene Elektronendonatorverbindungen sind im Stand der Technik bekannt.

Die bevorzugten Elektronendonatorverbindungen sind diejenigen Silanverbindungen, welche die Formel  $R'R''Si(OR)_2$  aufweisen, worin  $R'$  und  $R''$  gleich oder verschieden sein können und normale oder verzweigte  $C_{1-18}$  Alkyl-,  $C_{5-18}$  Cycloalkyl-, oder  $C_{6-18}$  Arylreste und  $R$  ein  $C_{1-4}$  Alkylrest ist.

Typische Silanverbindungen, die eingesetzt werden können, umfassen Diphenyldimethoxysilan, Dicyclohexyldimethoxysilan, Methyl-t-butyldimethoxysilan, Diisopropyldimethoxysilan, Dicyclo-pentyldimethoxysilan, Cyclohexylmethyl-dimethoxysilan und Phenyltrimethoxysilan.

Das Al/Ti Verhältnis liegt typischerweise zwischen 10 und 200 und das molare Verhältnis Al/Silan liegt zwischen 1/1 und 1/100.

Die Katalysatoren können mit geringen Mengen des Olefinmonomeren vorab in Kontakt gebracht werden (Präpolymerisation), wobei der Katalysator in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel in Suspension gehalten wird und eine ausreichende Zeit bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zu 60°C polymerisiert wird, um eine Menge des Polymeren vom 0,5- bis 3-fachen des Gewichtes der Katalysators herzustellen.

Diese Präpolymerisation kann auch in einem flüssigen oder gasförmigen Monomer durchgeführt werden, um in diesem Falle eine Menge an Polymer vom bis zum 1000-fachen des Katalysatorgewichtes herzustellen.

Der Gehalt und die Menge an Katalysatorrückstand in den thermoplastischen Olefinpolymeren dieser Erfindung ist ausreichend gering, um das Entfernen von Katalysatorrückständen überflüssig zu machen, das typischerweise als "deashing" bezeichnet wird.

Die heterophasischen Olefinpolymeren, Komponente 1), die mit dem vorstehend

beschriebenen Katalysator hergestellt wurden, besitzen eine kugelförmige Teilchenform, und die Teilchen haben einen Durchmesser von 0,5 bis 7 mm.

Das in den Mischungen dieser Erfindung verwendete heterophasische Olefinpolymere kann ein Polymeres sein, das nach dem Visbreaking Verfahren aus den oben beschriebenen kugelförmigen Teilchen hergestellt wurde, und eine Schmelzflußgeschwindigkeit (MFR, gemäß ASTM D-1238, gemessen bei 230°C, 2,16 kg) von 5 bis 400, vorzugsweise von 10 bis 200, und besonders bevorzugt von 20 bis 100 aufweist, ausgehend von einer anfänglichen MFR von 0,2 bis 20, und vorzugsweise 0,5 bis 3.

Anstelle dessen kann die bevorzugte MFR von Komponente 1) direkt im Polymerisationsreaktor auf hergestellt werden.

Das Visbreaking Verfahren von Komponente 1) ist im Stand der Technik wohlbekannt. Üblicherweise wird dieses wie folgt ausgeführt:

Auf ein heterophasisches Olefinpolymermaterial in der "wie polymerisiert" Form, z.B. in Form von Flocken, Pulvern oder Kugeln aus dem Polymerisationsreaktor oder pelletisiert, wird mit einem Abbaubeschleuniger oder mit einer Quelle von freien Radikalen besprüht oder damit vermischt, z.B. mit einem Peroxid in flüssiger oder pulveriger Form oder mit einem Peroxid/Polypropylen Konzentrat, wie z.B. dem Peroxidkonzentrat <sup>R</sup>Xantrix 3024 erhältlich von HIMONT U.S.A., Inc. Das heterophasische Olefinpolymermaterial und das Peroxid werden sodann in eine Vorrichtung zum thermischen Plastifizieren und Fördern der Mischung eingeführt, beispielsweise in einen Extruder bei erhöhter Temperatur. Aufenthaltsdauer und Temperatur werden in Bezug auf das jeweils ausgewählte Peroxid kontrolliert (z.B., in Bezug auf die Halbwertszeit des Peroxids bei der Verarbeitungstemperatur des Extruders), um den gewünschten Abbaugrad der Polymerkette zu bewirken.

Das Nettoergebnis besteht darin, die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren zu verringern so wie das gesamte Molekulargewicht zu verringern und somit den MFR, bezogen auf das "wie polymerisiert" Polymere zu vergrößern. So kann beispielsweise ein Polymeres mit einem minimalen MFR (d.h. von kleiner als 1), oder ein Polymeres mit

einem MFR von 0,5 bis 10 durch das Visbreaking Verfahren durch Auswahl des Peroxydtyps, der Extrudertemperatur und der Aufenthaltsdauer im Extruder ohne übermäßiges Experimentieren selektiv bis auf ein MFR von 15 bis 50, vorzugsweise 28 bis 42 gebracht werden. Bei der Durchführung des Verfahrens sollte ausreichende Sorgfalt walten gelassen werden, um Vernetzung in der Gegenwart eines Ethylen enthaltenden Copolymeren zu vermeiden; typischerweise kann Vernetzung auf einfache Weise vermieden werden, wenn der Ethylengehalt des Copolymeren ausreichend niedrig ist.

Die Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung wird durch Halbwertszeiten ausgedrückt, d.h. durch die Zeit, die bei einer vorgegebenen Temperatur benötigt wird, um die Hälfte der Peroxydmoleküle zu zersetzen. Es ist beispielsweise berichtet worden (U.S. 4,451,589), daß bei der Verwendung von <sup>R</sup>Lupersol 101 Peroxyd unter typischen Extruderpelletierbedingungen von 232 °C (450°F), 2 1/2 Minuten Aufenthaltsdauer, nur  $2 \times 10^{-13}$  % des Peroxyds das Pelletieren überdauert hätten.

Üblicherweise sollte das Prodegradant nicht mit den gewöhnlich eingesetzten Polypropylenstabilisatoren wechsellwirken oder durch diese nachteilig beeinflusst werden und es sollte wirkungsvoll freie Radikale erzeugen, so daß nach der Zersetzung die Zersetzung der Polypropyleneinheit initiiert wird. Das Prodegradant sollte bei den Extrudertemperaturen der Polymerherstellung eine ausreichend kurze Halbwertszeit aufweisen, jedoch so, daß es vor dem Verlassen des Extruders im wesentlichen vollständig reagiert hat. Vorzugsweise haben diese eine Halbwertszeit im Polypropylen von weniger als 9 Sekunden bei 288°C (550°F), so daß wenigstens 99% des Prodegradants im geschmolzenen Polymer innerhalb einer Minute an Aufenthaltsdauer im Extruder reagiert haben. Derartige Prodegradantien umfassen, beispielhaft aufgezählt, folgende Verbindungen: 2,5 Dimethyl-2,5-bis-(t-butylperoxy)-hexan-3 und 4-Methyl-4-t-butylperoxy-2-pentanon (z.B. <sup>R</sup>Lupersol 130 und <sup>R</sup>Lupersol 120 Peroxide erhältlich von Lucidol Division Penwalt Corporation); 3,6,6,9,9-Pentamethyl-3-(ethylacetat)-1,2,4,5-tetraoxycyclononan (z.B. USP-138 Peroxyd von Witco Chemical Corporation); und 1,1'-Bis-(tert-butylperoxy)-diisopropylbenzol (z.B., <sup>R</sup>Vulcup R Peroxyd von Hercules Incorporated).

Bevorzugte Konzentrationen der als freie Radikalquellen eingesetzten Prodegradantien

belaufen sich auf 0,01 bis 0,4 Prozent, bezogen auf das Gewicht an Polymer. Besonders bevorzugt wird <sup>R</sup> Lupersol 101 Peroxid.

Die Gemische der Erfindung können durch mechanisches Mischen von Komponente 1) und Komponente 2) durch herkömmliche Mischverfahren in herkömmlichen Compoundier-  
vorrichtungen erhalten werden.

Sofern nicht anderweitig spezifiziert werden die folgenden analytischen Verfahren zur Charakterisierung der unterstützten Katalysatorkomponente, der heterophasischen Olefinpolymer Zusammensetzungen, der daraus hergestellten Filme und Vergleichsfilme herangezogen:

Eigenschaften	Methode
Schmelzflußgeschwindigkeit, g/10 min.	ASTM-D 1238, Bedingung L
Ethylen, Gew. %	IR Spektroskopie
Grenzviscositätzahl	bestimmt in Tetrahydronaphthalin bei 135 °C
Xylollösliche Bestandteile, Gew. %	siehe Beschreibung unten
Biegemodul bei 23°C und Glasübergangstemperatur	Verwendung einer Vorrichtung für dynamisch- mechanische Messungen von DMTA von Polymer Laboratories bei einer Frequenzmessung von 1Hz und einer Scantemperatur von 2°C/min. Eine Proben- platte (40x10x2 mm) des zu analysierenden Polymers wird aus einer druckgeformten Folie geschnitten, die in einer Carver Presse bei at 200°C unter 10- minütiger Anwendung von 9071,847 kg (10 Tonnen) Druck und anschließendes Abkühlen der Folie mit 15°C/min hergestellt worden ist.
Zugverformungsrest bei 75%	ASTM-D 412

Eigenschaften	Methode
Zugfestigkeit beim Fließen und beim Bruch	ASTM-D 638
Dehnung beim Fließen und beim Bruch	ASTM-D 638
Oberfläche	B.E.T.
Porenanteil	B.E.T.
Schüttdichte	DIN-53194
Reißfestigkeit nach Elemendorf	ASTM-D 1922-78
Dart Kerbschlagfestigkeit	ASTM D 4272-83

Sofern nicht anderweitig angegeben, werden die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung durch ein allgemeines Verfahren hergestellt, welches Trommelmischen einer unter Verwendung von <sup>R</sup>Lupersol 101, 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(t-butylperoxy)-hexan, nach dem Visbreaking Verfahren erhaltenen Komponente 1), und einer Komponente 2), wie unten in den Beispielen beschrieben, umfaßt. Proben der Mischung, die den unterschiedlichen physikalisch-mechanischen Analysen unterzogen werden sollen, werden unter Einsatz einer Negri & Bossi 90 Injektionspresse aufgeschmolzen, nachdem das Material mit 0,05 pph <sup>R</sup>Cyanox 1790 und 0,05 pph Calciumstearat stabilisiert worden ist, und mit einem Einschnckenextruder von Bandera (Zylinderdurchmesser 30 mm) bei 210°C pelletiert. Die analytischen Bedingungen sind wie folgt:

Schmelzetemperatur 250°C

Formtemperatur 60°C

Injektionszeit 20 Sek.

Abkühlzeit 25 Sek.

Die Proben der Filmmaterialien wiesen eine Dicke von 20,32 bis 55,88  $\mu\text{m}$  (0,8 bis 2,2 mil) auf und wurden aus dem Blatt des Filmes auf diejenige Größe geschnitten, die von der im Einzelfall angewendeten ASTM Testmethode gefordert wurde.

Der Anteil der Summe der Fraktionen der Komponenten 1) (b) und (c) in Gewichtsprozent, die durch % (b) + (c) angegeben ist, wird durch Bestimmen des Gewichtes der Mischung berechnet, die während der zweiten Stufe zugeführt wird und mit dem Gewicht des Endproduktes verglichen.

Die hier beschriebenen Anteile der Fraktionen der Komponenten 1) (a), (b), und (c) in Gewichtsprozent werden wie folgt bestimmt:

$$\% (a) = 100\% - [(b) + (c)]$$

$$\% (c) = S_f - P_a S_e$$

worin  $S_f$  und  $S_e$  den Teil des in Xylol löslichen Anteils des Endproduktes und der Fraktion (a) des Polypropylens in Gewichtsprozent darstellt;  $P_a$  das Gewichtsverhältnis zwischen besagter Fraktion und dem Endprodukt bedeutet.

$$\% (b) = 100 - \% (a) - \% (c).$$

Der Gewichtsprozentanteil von Ethylen oder von besagtem alpha-Olefin oder von Ethylen und besagtem alpha-Olefin, die in der in Xylol löslichen Copolymerfraktion der Komponente 1) (c) enthalten sind, werden unter Verwendung der folgenden Formel berechnet:

$$\begin{array}{l} \text{Gew. \% Ethylen und/oder besagten} \\ \text{alpha-Olefins in der Fraktion (c)} \end{array} = \frac{(C_f - C_e) * X}{1 - X}$$

worin:

$C_f$  = % Ethylen und/oder besagtes alpha-Olefin in dem in Xylol löslichen Anteil des Endproduktes;



$C_a$  = % Ethylen und/oder besagtes alpha-Olefin in dem in Xylol löslichen Anteil der Fraktion (a),

$$X = S_z * P_z / S_f$$

Die Grenzviscositätszahl der Fraktion 1) (c) ( $I.V._{(c)}$ ) wird unter Verwendung der folgenden Formel berechnet:

$$(I.V._{(c)}) = (I.V._{sf} - I.V._{(a)} * X) / (1 - X)$$

worin  $I.V._{sf}$  die Grenzviscositätszahl der xylollöslichen Fraktion des Endproduktes und  $I.V._{(a)}$  die intrinsische Viscosität des xylollöslichen Anteils der Fraktion der Komponente 1) (a) bedeutet.

Der Anteil der bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Komponente 1) in Gewichtsprozent wird durch Auflösen von 2,5 g des Polymers in 250 ml Xylol in einem mit Rührer ausgerüsteten Gefäß unter 20 minütigem Erhitzen unter Rühren auf 135°C bestimmt. Die Lösung wird unter Fortsetzung des Rührens auf 25°C gekühlt und sodann ohne Bewegung 30 Minuten lang stehen gelassen, so daß sich die Feststoffe absetzen können. Die Feststoffe werden durch Filterpapier filtriert, die verbleibende Lösung wird durch Behandlung mit einem Stickstoffstrom verdampft und der feste Rückstand wird bei 80°C im Vakuum getrocknet, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Der Gewichtsprozentanteil des bei Raumtemperatur in Xylol unlöslichen Polymeren ist der Isotaktizitätsindex des Polymeren. Der auf diese Weise erhaltene Wert entspricht im wesentlichen dem Isotaktizitätsindex, der durch Extraktion mit kochendem n-Heptan erhalten worden ist, welches die Definition des Isotaktizitätsindex des Polymeren bedeutet.

Beispiele zur Illustration der Komponente 1), deren physikalischen Eigenschaften, Verfahren zur Herstellung derselben, ein Film aus Gemischen besagter Komponente 1) und Komponente 2) und eine Methode zur Herstellung besagten Films werden unten beschrieben.

### A) Herstellung eines $\text{MgCl}_2$ /Alkohol Adduktes

Unter einer inerten Atmosphäre werden 28,4 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$ , 49,5 g wasserfreien Ethanol, 100 ml ROL OB/30 Vaselineöl und 100 ml Siliconöl mit einer Viskosität von  $350 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (350 cs) in ein Reaktionsgefäß eingeführt, das mit einem Rührer ausgerüstet ist, und unter Rühren mit einem Ölbad auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt, bis das  $\text{MgCl}_2$  aufgelöst ist. Die heiße Reaktionsmischung wird sodann unter einer inerten Atmosphäre in ein 1500 ml Gefäß übergeführt, das mit einem Ultra Turrax T-45 N Rührer und einem Heizmantel ausgerüstet ist, und das 150 ml Vaselineöl und 150 ml Siliconöl enthält. Die Temperatur wird bei  $120^\circ\text{C}$  gehalten, wobei 3 Minuten lang bei 3.000 Umdrehungen/min gerührt wird. Die Mischung wird sodann in ein 2 Litergefäß geleert, das mit einem Rührer ausgerüstet ist, und das 1.000 ml durch ein Trockeneis / Isopar Bad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühltes n-Heptan enthält und etwa 20 Minuten lang bei einer Geschwindigkeit der Spitze von 6 m/Sek gerührt wird, wobei die Temperatur bei  $0^\circ\text{C}$  gehalten wird. Die auf diese Weise gebildeten Adduktteilchen werden durch Filtration isoliert, werden dreimal bei Raumtemperatur mit 500 ml gleichen Teilen wasserfreiem Hexan gewaschen und allmählich erhitzt, indem die Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  auf  $100^\circ\text{C}$  unter Stickstoff in einer ausreichenden Zeitspanne erhöht wurde, um den Alkoholgehalt von 3 Mol auf 1,5 Mol pro Mol  $\text{MgCl}_2$  zu verringern. Das Addukt weist eine Oberfläche von  $9,1 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine Schüttdichte von  $0,564 \text{ g/cc}$  auf.

### B) Herstellung der festen Katalysatorkomponente

Das Addukt (25 g) wird unter Stickstoff in ein Reaktionsgefäß übergeführt, das mit einem Rührer ausgerüstet ist und das 625 ml bei  $0^\circ\text{C}$  bewegtes  $\text{TiCl}_4$  enthält. Es wird dann eine Stunde lang auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Wenn die Temperatur  $40^\circ\text{C}$  erreicht wird Diisobutylphthalat in einer derartigen Menge hinzugefügt, so daß das molare Verhältnis von Mg zu Diisobutylphthalat 8 beträgt. Der Inhalt des Gefäßes wird 2 Stunden lang unter Rühren auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt, das Rühren wird beendet und die Feststoffe werden sich absetzen gelassen. Die heiße Flüssigkeit wird durch einen Heber entfernt.

550 ml  $\text{TiCl}_4$  werden zu den Feststoffen im Gefäß hinzugefügt und die Mischung wird eine Stunde lang unter Bewegung auf  $120^\circ\text{C}$  geheizt. Die Bewegung wird beendet und die

Feststoffe werden sich absetzen gelassen. Die heiße Flüssigkeit wird sodann durch einen Heber entfernt. Die Feststoffe werden sechsmal bei 60°C mit 200 ml gleichen Teilen an wasserfreiem Hexan gewaschen und dann dreimal bei Raumtemperatur. Die Feststoffe haben nach der Trocknung im Vakuum einen Porenanteil von 0,261 cc/g, eine Oberfläche von 66,5 m<sup>2</sup>/g und eine Schüttdichte von 0,44 g/cc.

### Beispiele 1-3

Diese Beispiele beschreiben die heterophasische Olefinpolymer-Zusammensetzung und eine Methode zur Herstellung der Polymeren.

Die Polymerisationsansätze werden unter Stickstoff in einem 22 Liter Autoklaven aus rostfreiem Stahl durchgeführt, der mit einem wendelförmigen Magnetrührer ausgerüstet ist und bei 90 Umdrehungen pro Minute betrieben wird.

Alle Temperaturen, Drucke und Konzentrationen der Olefin Monomeren und des Wasserstoffs, falls anwesend, werden konstant gehalten, sofern nichts anderes angegeben ist. Die Konzentrationen des Wasserstoffs und der jeweiligen Monomeren werden mit einem Prozess-Gaschromatographen in der Gasphase laufend analysiert und werden nachgeführt, um deren gewünschte Konzentrationen konstant zu halten.

Bei der Polymerisation handelt es sich um ein zweistufiges Ansatzverfahren. Die erste Stufe umfaßt die Polymerisation des betreffenden Monomers oder der Monomeren in flüssigem Propylen und die zweite Stufe umfaßt die Copolymerisation von Ethylen und Propylen in der Gasphase.

In der ersten Stufe werden die folgenden Bestandteile in der aufgelisteten Reihenfolge bei 20°C über eine Zeitspanne von 10 Minuten in den Autoklaven gegeben: 16 l flüssiges Propylen, geeignete Mengen an Ethylen und Wasserstoff, und das Katalysatorsystem bestehend aus 1) der festen Katalysatorkomponente (0,15g) hergestellt wie oben beschrieben, und 2) einem Gemisch von 75 ml Triethylaluminium (TEAL) in einer Konzentration von 10 % in Hexan und eine passende Menge an Cyclohexylmethyldimethoxysilan (CMMS) als Elektronendonator, derart, daß das molare Verhältnis

Al/CMMS 7,5 beträgt. Das Katalysatorsystem wird mit Propylen unter Druck in den Autoclaven gegeben.

Die Temperatur wird innerhalb von 10 Minuten auf die gewünschte Höhe gebracht und während der gesamten Polymerisationsdauer konstant gehalten. Nachdem die planmäßige Reaktionszeit vorüber ist wird im wesentlichen das/die gesamte/n nicht reagierte/n Monomer/e durch Entgasen bei 60°C bei atmosphärischen Druck entfernt.

In der zweiten Stufe wird, nachdem eine Probe für unterschiedliche Analysen genommen worden ist, das Polymerprodukt (a) aus der ersten Stufe auf die planmäßige Temperatur für die zweite Stufe gebracht. Sodann werden Propylen und Ethylen in dem Verhältnis und in den planmäßigen Mengen in den Autoclaven gegeben, um den gewünschten Druck und die Gasphasenzusammensetzung zu erhalten. Während der Polymerisation werden Druck und Gasphasenzusammensetzung durch Hinzugeben der planmäßigen Propylen- und Ethylenmischung durch Instrumente aufrechterhalten, die die Durchflußgeschwindigkeit regulieren oder messen oder regulieren und messen.

Die Dauer der Zugabe ist abhängig vom eingesetzten Katalysatorsystem und der Menge an Komponenten 1) b) and c), die im jeweiligen heterophasischen Olefinpolymerprodukt gewünscht werden.

Am Ende der Polymerisationsreaktion der zweiten Stufe wird das Pulver entladen, stabilisiert und sodann unter einem Stickstoffstrom bei 600°C im Ofen getrocknet.

Die Bestandteile und die einzelnen Betriebsbedingungen werden in Tabelle IA angegeben und die Testergebnisse sind in Tabelle IB beschrieben.

Tabelle IA

<u>Beispiele</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>Erste Phase</u>			
Temperatur, °C	70	70	70
Druck, kg/cm <sup>2</sup> (atm.)	32 (31)	32 (31)	32 (31)

<u>Beispiele</u>	1	2	3
Zeit, min.	30	20	30
H <sub>2</sub> in der Gasphase, mol %	0,58	0,10	0,30
Ethylen in der Gasphase, mol %	1,45	2,60	2,50
Ethylen in Poly, Gew. %	3,0	4,3	4,1
Grenzviscositätszahl, dl/g	2,18	3,09	2,31
Xylol Löslichkeit (S <sub>a</sub> ), Gew. %	9,4	9,0	0,7
Ethylen in Xylol Lösung (C <sub>a</sub> ), Gew. %	11	16	17
Grenzviscositätszahl der Xylollösung (I.V. <sub>a</sub> ), dl/g	1,15	1,39	1,19
<u>Zweite Phase</u>			
Temperatur, °C	50	50	50
Druck, kg/cm <sup>2</sup> (atm.)	11,7(11,3)	11,9(11,5)	11,7(11,3)
Zeit, min.	335	500	250
H <sub>2</sub> in der Gasphase, mol %	2,23	3,0	2,05
Ethylen in der Gasphase, mol %	15,9	16,9	22,54
<u>Endprodukt</u>			
Ausbeute, kg Pol/g Kat.	11	16,3	9,9
Comonomer, Gew. %	24,6	22,7	29,0
Bipolymer (b) + (c), Gew. %	70	67	71,8
Grenzviscositätszahl, dl/g	2,05	2,3	2,34
Xyl. Lösl. (S <sub>p</sub> ), Gew. %	63,4	60,5	63,5
Ethylen Xyl. Lösl. (C <sub>p</sub> ), Gew. %	30,2	27,0	34,8
Grenzviscositätszahl Xyl. Lös.			
I.V. <sub>sp</sub> dl/g	1,83	2,02	2,12
Fraktion (b), Gew. %	9,45	9,37	11,34
Fraktion (c), Gew. %	60,55	57,63	60,46
Ethylenfrakt. (b), Gew. %	51,9	57,1	53,7
Ethylenfrakt. (c), Gew. %	31,1	27,6	35,7
Grenzviscositätszahl Frakt. (c)			
(I.V. <sub>c</sub> ), dl/g	1,86	2,05	2,18

Beispiele	1	2	3
Schmelzindex, °C	150	147	145
Biegemodul, MPa	30	77	82
R.C.I. IZOD bei -50°C, J/m	NB <sup>1</sup>	NB	NB
Shore D Härte	24	25	20
Zugverformungsrest bei 75 %	41	28	36
Zugfestigkeit, MPa	13,8	15,8	15,4
Zugfestigkeit beim Fließen, MPa	5,0	5,8	4,6
Reißdehnung, %	517	925	940
Trübung, %	31	34	35
Glasübergang <sup>2</sup> , °C	-25(P)	-23(P)	-28(P)
	-75	-119	-81
	-128	-121	-125

<sup>1</sup>NB = kein Bruch<sup>2</sup>(P) = HauptpeakBeispiel 4

Dieses Beispiel illustriert ein gegossenes Filmmaterial aus einer Mischung der vorliegenden Erfindung und eine Methode zur Herstellung desselben.

Ein gegossener Film aus der Mischung der vorliegenden Erfindung enthaltend 1) 75% einer Zusammensetzung aus einem heterophasischen Olefinpolymermaterial, hergestellt nach dem Verfahren des Beispiels 2, mit der Abweichung, daß Komponente 1 (a) in einer Menge von 37% anwesend ist und Komponenten 1 (b) + (c) in einer Menge von 63 %, die nach dem Visbreaking Verfahren auf einen MFR Wert von 30 ausgehend von einem anfänglichen MFR des Polymerisates von 0,8 gebracht werden; und 2) 25 % <sup>R</sup>DOWLEX 2045, ein lineares Polyethylen niedriger Dichte enthaltend Octen-1, welches einen Schmelzindex von 1,0 g/10 Min. und eine Dichte von 0,92, g/cm<sup>3</sup> aufweist, wird durch Einbringen der Mischung in einen Extruder hergestellt, Extrusion dieser Mischung durch eine Flachfilmdüse und Abschrecken auf einer Abkühlwalze, um einen Film von 20,32 µm (0,8 mil) Dicke herzustellen, wobei folgende Ausrüstung und Verfahrensbedingungen verwendet werden:

Schneckendesign:	Kompressionsverhältnis 4:1 bis 2:1
Tiefe der Beladungszone:	1,10 bis 1,24 cm (0,435 bis 0,490") (8,89 cm (3,5") Extruder mit Kompressionsverhältnis von 3,5:1)
Tiefe der Überwachungszone):	0,32 bis 0,36 cm (0,125 bis 0,140") für 8,89 cm (3,5") Extruder
Düse:	konventioneller zentral-versorgter Kleiderbügel Verteiler
Betriebsbedingungen des Extruders:	
Schmelzetemperatur:	204 - 238°C (400 - 460°F)
Extruderkörper:	177 - 216°C (350 - 420° F) von Zone 1 bis Zone 6
Adapter- und Düsen-temperaturen:	216°C (420°F)

### Vergleich 1

Ein gegossenes Filmmaterial aus einer Zusammensetzung aus einem heterophasischen Olefinpolymermaterial, hergestellt durch sequentielle Polymerisation in wenigstens zwei Stufen enthaltend 37% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren (96,7:3,3 Gew.verhältnis an polymerisierten Einheiten), und 63% eines Ethylen-Propylen-Copolymeren (29:71 Gew.verhältnis an polymerisierten Einheiten), welches durch das Visbreaking Verfahren 30 MFR ausgehend von einem anfänglichen Polymeren mit einer MFR von 0,8 erhalten hatte, wurde nach der oben beschriebenen Prozedur hergestellt.

Tabelle 2

Dehnung	Vergleich		Beispiel 4	
	% Deformation	% Erholung	% Deformation	% Erholung
10%	4,1	95,9	5,3	94,7
25%	11,8	88,2	11,8	99,2
50%	17,0	83,0	15,7	84,4
75%	20,2	79,8	19,1	81,0

Wie in der obigen Tabelle 2 dargestellt wird zwischen Beispiel 4 und dem Vergleichsversuch bei 10% und 25 % Dehnung nur ein geringer Unterschied in den prozentualen Deformations- und Erholungswerten festgestellt. Bei Dehnungen von 50% und 75% jedoch nimmt in der Mischung der vorliegenden Erfindung, Beispiel 4, die prozentuale Dehnung ab und die prozentuale Erholung nimmt zu, wobei im Vergleich, der nicht LLDPE enthält, die prozentuale Deformation zunimmt und die prozentuale Erholung abnimmt.

In Tabelle 3 wird die Reißfestigkeit und die Schlagfestigkeit eines gegossenen Filmmaterials aus der Mischung der vorliegenden Erfindung, Beispiel 4, und aus der Vergleichszusammensetzung, die kein LLDPE enthält, illustriert.

Tabelle 3

Eigenschaften	Vergleich	Beispiel 4
Filmdicke, $\mu\text{m}$ (mil)	55,88 (2,2)	55,8 (2,2)
Elmendorf Reißfestigkeit, g (MD/CD)	430/610	440/790
Dart Kerbschlagfestigkeit, g	520	740

Wie in Tabelle 3 dargestellt, werden in der Mischung der Erfindung ein beträchtliche Zunahme der Reißfestigkeit und der Schlagfestigkeit erhalten, verglichen mit dem Vergleichsversuch, der kein LLDPE enthält.

Durch die Verwendung der hierin beschriebenen heterophasischen Olefinpolymer-Zusammensetzung können zahlreiche Typen von Filmmaterialien herkömmlicher Dicke und dünne Filme mit Stärken unterhalb von 508  $\mu\text{m}$  (20 mils) bis zu Stärken von 12,7  $\mu\text{m}$  (0,5 mils) hergestellt werden, sowie stärkere Filmmaterialien, typischerweise als Folien bezeichnet, mit einer Stärke von 508 bis 2540  $\mu\text{m}$  (20 bis 100 mils). Diese kann beispielsweise verwendet werden, um gegossene Filme, uniaxial und biaxial orientierte Filme und extrudierte oder kalandrierte Folien herzustellen. Zusätzlich kann eine Schicht enthaltend die heterophasische Olefinpolymer-Zusammensetzung auf wenigstens eine



Oberfläche eines thermoplastischen Filmmaterials oder einer metallischen Folie oder eines Foliensubstrats oder eines gewebten oder nicht-gewebten Materials aufgetragen werden, z.B. durch Laminieren, Extrusionsbeschichten oder Coextrusionstechniken.

Typische thermoplastische Materialien umfassen kristalline Homopolymere von einem  $C_{2-10}$  alpha-Olefinmonomer, wie beispielsweise Propylen oder Ethylen, oder Copolymere von Propylen mit Ethylen oder mit einem  $C_{4-10}$  alpha-Olefinmonomer oder von Propylen mit sowohl Ethylen als auch einem  $C_{4-10}$  alpha-Olefinmonomer, vorausgesetzt, daß im Falle von Ethylen als Comonomer, der maximale Gehalt an polymerisiertem Ethylen 10% beträgt, vorzugsweise 4%, und daß im Falle von  $C_{4-10}$  Olefin als Comonomer, der maximale Gehalt an polymerisiertem Olefin 20% beträgt, vorzugsweise 16%, und daß im Falle von Ethylen und einem alpha-Olefin als Comonomer, der maximale Gehalt an beiden 30% beträgt, vorzugsweise 20%, sowie Polyester, Polyamide, Ethylen-vinylalkohol-Copolymere und Ethylen-vinylacetat-Copolymere. Aluminium ist ein geeignetes metallisches Substrat.

Die Filmmaterialien können zusätzlich aus Gemischen aus 5 bis 45% von der vorliegenden Erfindung, wie hierin beschrieben, mit 95 bis 55% eines kristallinen Homopolymers eines  $C_{2-10}$  alpha-Olefinmonomeren oder Copolymeren aus Propylen mit Ethylen oder mit einem  $C_{4-10}$  alpha-Olefinmonomeren oder aus Propylen, Ethylen und einem  $C_{2-10}$  alpha-Olefinmonomeren hergestellt werden, wobei besagtes Copolymer einen maximalen Gehalt an polymerisiertem Ethylen oder alpha-Olefin oder beiden, wie im vorstehenden Abschnitt beschrieben, aufweist. Vorzugsweise beträgt die Menge der Mischung der vorliegenden Erfindung in derartigen Mischungen 10 bis 30%.

## Patentansprüche

94 102 295.6

0 611 801

M 1190

1. Ein Material in Form eines Films oder einer Folie enthaltend eine Mischung aus  
1) von 95 bis 60 Gew.% einer heterophasischen Olefinpolymer-Zusammensetzung welche enthält:

(a) von 10 bis 50 Teilen eines Propylen-Homopolymeren mit einem Isotaktizitäts-Index von mehr als 80, oder ein Copolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  alpha-Olefin, worin R ein geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_{2-8}$  Alkyl bedeutet, und (iii) Propylen und einem alpha-Olefin, wie in (ii) definiert, wobei besagtes Copolymer über 80 % Propylen enthält und einen Isotaktizitäts-Index von mehr als 80 aufweist;

(b) von 5 bis 20 Teilen einer semi-crystallinen, im wesentlichen linearen Copolymerfraktion, die eine Kristallinität von 20 bis 60%, gemessen durch Differential-Scanning Kalorimetrie (DSC), aufweist, worin das Copolymere ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Ethylen und Propylen enthaltend über 55% Ethylen, (ii) Ethylen, Propylen, und einem alpha-Olefin wie in (a) (ii) definiert, enthaltend von 1 bis 10% von dem alpha-Olefin und über 55 % von beiden Ethylen und alpha-Olefin, und (iii) Ethylen und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, enthaltend über 55 % von besagtem alpha-Olefin, wobei das Copolymere bei Raum- oder Umgebungstemperatur in Xylol unlöslich ist; und

(c) von 40 bis 80 Teilen einer Copolymerfraktion, worin das Copolymer ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus (i) Ethylen und Propylen enthaltend von 20 bis weniger als 40 % an Ethylen, (ii) Ethylen, Propylen, und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, worin das alpha-Olefin in einer Menge von 1 bis 10 % zugegen ist und die Menge an vorhandenem Ethylen und alpha-Olefin von 20% bis zu weniger als 40% beträgt, und (iii) Ethylen und einem alpha-Olefin, wie in (a) (ii) definiert, enthaltend von 20 % bis weniger als 40 % von besagtem alpha-Olefin, und gegebenenfalls mit 0,5 bis 10 % eines Diens, wobei besagte Copolymerfraktion bei Umgebungstemperatur in Xylol löslich ist und eine Grenzviscositätzahl von 1,5 bis 4,0 dl/g aufweist;

wobei die Gesamtmenge der Fraktionen (b) und (c), bezogen auf die gesamte Olefinpolymer-Zusammensetzung, von 50% bis 90% beträgt, und das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) weniger als 0,4 beträgt; und

2) von 5 bis 40 Gew.% eines Copolymeren von Ethylen mit einem  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  alpha-Olefin, worin R ein geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_{1-8}$  Alkyl bedeutet, und eine Dichte von  $0,875 \text{ g/cm}^3$  oder größer aufweist.

2. Das Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (a) ein Copolymer von Propylen und Ethylen enthaltend von 90 bis 99% Propylen ist.

3. Das Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (c) ein Copolymer von Propylen und Ethylen enthaltend von 20 bis 38 % Ethylen ist.

4. Das Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (2) ein Ethylen-Copolymer enthaltend ein 1-Octen Comonomer ist.

5. Das Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß besagtes Ethylen-Copolymer eine Dichte von  $0,890$  bis  $0,927 \text{ g/cm}^3$  aufweist.

6. Das Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß besagtes Ethylen-Copolymer ein lineares Polyethylen niedriger Dichte ist.

7. Das Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente 1) in einer Menge von 90 bis 75 % anwesend ist und Komponente 2) in einer Menge von 10 bis 25 % anwesend ist.

8. Das Material nach Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Anteil des copolymerisierten Ethylens von 15 Gew.% bis 35 Gew.% beträgt.

9. Ein Gegenstand in Form eines Films oder einer Folie enthaltend einen Basisfilm oder -folie aus einem kristallinen Homopolymer von einem  $\text{C}_{2-10}$  alpha-Olefin Monomer oder einem Copolymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) Propylen und mit Ethylen, (ii) Propylen mit Ethylen und einem  $\text{C}_{4-10}$  alpha-Olefin Monomeren, und (iii) Propylen mit einem  $\text{C}_{4-10}$  alpha-Olefin Monomeren, mit der Maßgabe, daß, falls das Comonomere Ethylen ist, die maximale polymerisierte Ethylenmenge 10 % ist, falls das Comonomere ein  $\text{C}_{4-10}$  Olefin ist, die maximale davon polymerisierte Menge 20 % beträgt, und daß, falls sowohl Ethylen als auch ein  $\text{C}_{4-10}$  Olefin eingesetzt werden, die maximale polymerisierte

Menge 30 % beträgt; und aufgebracht auf zumindest eine Oberfläche des Basisfilms oder der -folie eine Schicht des Materials gemäß Anspruch 1.

10. Ein Gegenstand in Form eines Films oder einer Folie enthaltend einen Basisfilm oder -folie aus einem metallischen Substrat und darauf aufgebracht auf zumindest eine Oberfläche davon eine Schicht des Materials gemäß Anspruch 1 oder 7.

11. Ein Gegenstand in Form eines Nonwoven enthaltend aufgebracht auf zumindest eine Oberfläche davon eine Schicht des Materials gemäß Anspruch 1 oder 7.